



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 443

IntCl.<sup>3</sup>

3(51) H 01 C 17/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 C/ 222 965

(22) 30.07.80

(44) 25.11.81

(71) VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE "CARL V. OSSIETZKY", 1530 TELTOW, DD;  
(72) TEUSCHLER, HANS-JOACHIM, DR., DIPL.-CHEM., DD;  
(73) siehe (72)  
(74) DIPL.-JUR. HORST GARNATZ, VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE "CARL VON OSSIETZKY",  
1530 TELTOW, ERNST-THAELMANN-STRASSE 10

(54) WIDERSTANDSPASTE FÜR DICKFILMTECHNIK

(57) Die Erfindung betrifft eine Widerstandspaste für Dickfilmtechnik zur Herstellung von Bauelementen, wie sie in der Elektrotechnik/Elektronik eingesetzt werden. Die erfindungsgemäss vorgestellte Lösung beinhaltet die Zusammensetzung und Herstellung einer Widerstandspaste für Dickfilmtechnik ohne die Verwendung von Edelmetallen. Gemäss der Erfindung wird eine Widerstandspaste vorgeschlagen, die als Ohmsche Komponente Magnesium-Titan-Spinelle und Zink-Titan-Spinelle enthält, in welchen durch Reduktion mit Wasserstoff die benötigten Ladungsträger erzeugt werden. Die Widerstandspaste wird durch äquimolare Einwaegung der Oxide und deren Umwandlung in Spinellstrukturen sowie einer anschliessenden Reduktion bei 1 440 bis 1 720 °C, Vermahlung und Anpassung hergestellt. Die Einstellung bzw. Erreichung des gewünschten Temperaturkoeffizienten erfolgt durch entsprechende Mischungen von reduzierten Magnesium-Titan- und Zink-Titan-Spinellen.

9 Seiten

## Erfindungsanspruch

1. Widerstandspaste für Dickfilmtechnik, die bei hohen Temperaturen auf ein Substrat aufgesintert wird und als inerte Phase eine Bor-/Bleiglasur enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als leitende Komponenten Mg-Ti-Spinell- und Zn-Ti-Spinellsubstanzen eingesetzt werden, die zur Erlangung der benötigten Ladungsträger bei hohen Temperaturen partiell mit Wasserstoff reduziert werden.
2. Widerstandspaste nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinelle synthetisch aus den Oxiden MgO, ZnO und TiO<sub>2</sub> nach Äquimolarer Einwäge bei ca. 1 200 °C hergestellt und mit Wasserstoff zwischen 1 440 °C und 1 720 °C reduziert werden.
3. Widerstandspaste nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes Mischungen von reduzierten Mg-Ti- und Zn-Ti-Spinellen eingesetzt werden.
4. Widerstandspaste nach Punkt 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einwäge der Grundsubstanzen 3 bis 90 % Spinellphase, vorzugsweise 5 bis 60 %, und 10 bis 97 % Glasphase, vorzugsweise 40 bis 95 %, eingesetzt werden.

**Titel der Erfindung:**

**Widerstandspaste für Dickfilmtechnik**

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft eine Widerstandspaste für Dickfilmtechnik, die in diskreter, integrierter und Hybridtechnik eingesetzt wird. Diese Bauelemente finden in der Elektrotechnik/Elektronik Anwendung. Die erfindungsgemäßen Pasten werden eingesetzt, um Widerstandspasten auf der Basis von Edelmetallen und Edelmetallverbindungen ganz oder teilweise abzulösen.

Die Anwendungsgebiete der Dickfilmtechnologie umfassen die Herstellung von diskreten Widerständen, z. B. Höchstohmausführungen, Hochlastausführungen und Hochspannungsausführungen, sowie von integrierten Ausführungen in Form von Widerstandnetzwerken.

Die Anwendungen sind als multivalent in der Konsumgüterindustrie, in der kommerziellen Technik und in der Militär- und Weltraumtechnik gegeben.

**Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen**

Die Dickfilmtechnik nach dem Siebdruckverfahren zur Herstellung von Leiterzügen, Widerstandsbahnen, dielektrischen Schichten, cross-over-Berirken und Schutzglasuren wurde Mitte der 60er Jahre von der USA-Firma Du pont de Nemours bis zur Produktionsreife entwickelt, und die speziellen

Siebdruckpasten wurden der elektronischen Industrie zur Verfügung gestellt.

Für die folgende Charakterisierung des Standes der Technik wird nur auf Pasten zur Herstellung von Widerstandsfunktionen eingegangen.

Als Substratmaterial zur Herstellung von Dickfilm-Bauelementen werden verschiedene Oxidkeramiken, vorzugsweise Flachsubstrate aus gesintertem Aluminiumoxid eingesetzt. Diese Substratmaterialien sind entsprechend den speziellen Anforderungen an die elektrischen Kennwerte und anderen Größen, z. B. des Wärmeausdehnungskoeffizienten für die gewünschten Widerstandswerte, anzupassen und aufzubereiten.

Siebdruckfähige Widerstandspasten bestehen aus einer Glasfritte und dem Widerstandsmaterial in bestimmter Feinkörnung, versehen mit Plastifikatoren, Lösungsmitteln und ggf. Stabilisatoren. Hierzu werden für bestimmte Widerstandswerte pro Flächeneinheit sowie für andere bestimmte physikalische Eigenschaften, z. B. Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, Rauschen, Spannungsabhängigkeit, besonders fixierte Rezepturen angewendet.

Das Aufbringen der Pasten geschieht mit Siebdruckautomaten, die eine hohe Gleichmäßigkeit bei der Herstellung der Schichtdicken gestattet.

Nach dem Trocknen der Pasten auf den Substraten bzw. Snabstraten erfolgt das Einbrennen (Aufsintern) in einem Mehrzonen-Tunnelofen. Bei diesem Prozeß werden die Reste der Lösungsmittel ausgetrieben, und die organische Substanz durch pyrolytische und oxidative Reaktionen wird verbrannt bzw. abgeführt. Erst nach dieser Entmischung des Pastenmaterials erfolgt in den höher temperierten Ofenzonen der eigentliche Sinterprozeß.

Für die Gewährleistung der geforderten physikalischen Parameter sind die Größen der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit in den einzelnen Ofenzonen und das umgebende Medium in bestimmten Maßen konstant zu halten.

Zur Herstellung von Widerstandspasten werden sehr verschiedenartige "aktive" Bestandteile verwendet, die sich nach den geforderten physikalischen Parametern und den ökonomischen Belangen richten. Hauptsächlich werden Edelmetalle und Edelmetallverbindungen eingesetzt. Für höhere Ansprüche werden Metalle oder deren Verbindungen aus der Platingruppe des Systems der Perioden verwendet, z. B. Iridium, Platin und Osmium, sowie weiterhin Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Gold und andere.

Es handelt sich also bei Dickfilmwiderständen hauptsächlich um einen technologisch bedingten Einsatz von Edelmetallen für die diejenigen Bauelementefunktionen, bei denen dieser Einsatz vorher durchaus unüblich war.

Es sind zahlreiche Arbeiten durchgeführt worden, den Einsatz von Edelmetallen für Widerstandspasten durch die Verwendung anderer Materialkompositionen zu umgehen. So werden z. B. Wolfram/Wolframkarbid, Tantal/Tantalnitrid, Zinnoxid, Zinkoxid, Cadmiumoxid, Vanadiumoxid usw. als mögliche Einsatzwerkstoffe beschrieben.

In DE 2 912 402 ist eine Widerstandspaste beschrieben, die als Hauptbestandteil Zinnoxid enthält und der als Zusätze Oxide von Wolfram, Tantal, Mangan, Nickel, Kobalt u. a. beigegeben sind.

Eine Paste, deren Hauptbestandteil ebenfalls Zinnoxid ist, und in der Zusätze von Oxiden von Antimon, Wismut, Vanadium u. a. enthalten sind, wird in DE 2 752 559 offenbart.

Weiterhin ist in DE 2 835 562 eine Paste vorgestellt, die hauptsächlich aus Zinkoxid hergestellt wird.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, auf der Basis von unedlen anorganischen Pastensystemen Dickfilmwiderstände herzustellen, die in den physikalischen und Zuverlässigkeitsparametern mit edelmetallhaltigen Dickfilmwiderständen verglichen werden können. Die zur Herstellung von Dickfilmschaltungen gebräuchlichen Produktionseinrichtungen sollen auch für die erfindungsgemäßen Dickfilmwiderstände angewendet werden können.

Durch die erfindungsgemäßen Pastensysteme sollen auch die Anwendungsgebiete für die Dickfilmtechnik erschlossen werden, die wegen der hohen Kosten der Bauelemente bisher unberücksichtigt blieben. Die Anwendung soll sich auf diskrete und integrierte Bauelemente erstrecken.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Widerstandspaste für Dickfilmtechnik dadurch erhalten, indem die Ohmsche Komponente der Paste auf der Basis von Magnesium-Titan-Spinellen und Zink-Titan-Spinellen durch die künstliche Erzeugung von Ladungsträgern bewirkt wird.

Die Erzeugung von Ladungsträgern in den Mg-Ti- und Zn-Ti-Spinellen erfolgt durch partielle Reduktion des Titans mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Die Mg-Ti- und Zn-Ti-Spinellstrukturen werden grundsätzlich synthetisch hergestellt. Der Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien beeinflusst in bestimmten Grenzen die Qualität der Spinellbildung und der zu applizierenden Widerstandspasten.

Das erhaltene Material wird durch Mahlprozesse auf ein bestimmtes Kornband zerkleinert und einer üblichen Glasfritte nebst Plastifikatoren und Lösungsmittel zugemischt. Nach einem weiteren Homogenisierungs- und Mahlprozeß in einer Kugelmühle wird die Konsistenz und Endhomogenisierung auf einem Walzenstuhl eingestellt.

Die Herstellung einer edelmetallfreien und siebdruckfähigen Paste zur Herstellung von diskreten und integrierten Dickfilmwiderständen wird durch die Verwendung einer von bei hohen Temperaturen partiell reduzierten Magnesium- und/oder Zink-Titan-Spinellphase möglich. Für die Widerstandswerte in unteren und mittleren Bereichen (Flächenwiderstände von 30 Ohm bis 100 Kiloohm) ist durch die Mischung von Mg-Ti-Spinellpasten und Zn-Ti-Spinellpasten der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zu verringern. Hochohmige Dickfilmwiderstände (oberhalb 10 Kiloohm) können mit beiden Pasten realisiert werden, wobei dem Mg-Typ eine

höhere zeitliche Konstanz und dem Zn-Typ ein kleinerer Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes zugeordnet werden muß.

Die Leitfähigkeit beider Spinelle wird durch eine Hochtemperaturreduktion mit Wasserstoff erreicht, indem Sauerstofffehlstellen und Donatorelektronen erzeugt werden. Die unterschiedlichen TK-Vorzeichen der reinen Halbleiterphasen erklären sich durch den komplizierten Leitungsmechanismus und den Einfluß der unterschiedlichen Ionenradien der Zentralatome (Mg, Zn) der Elementarzellen.

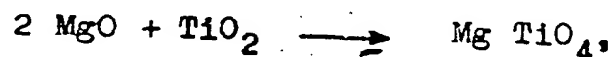
Die technologische Verarbeitung der reduzierten Spinellsysteme erfolgt in bekannter Weise nach den üblichen Pastenherstellungsverfahren. Die erfindungsgemäßen Widerstandspasten können die sehr teuren Edelmetallpräparate kompatibel für die meisten Einsatzfälle substituieren und eröffnen darüber hinaus die Anwendung für sogenannte Billigschaltungen der allgemeinen Anwendung.

Für die bei Temperaturen zwischen 1 440 °C und 1 720 °C reduzierten Mg-Ti- und Zn-Ti-Spinellsystemen ist es charakteristisch, daß sie auch bei längerem Glühen an der Luft bei ca. 1 000 °C nur sehr langsam oxidieren und in die volloxidische Form überführt werden. Die hinreichende thermische Stabilität für den Sintervorgang bei der Produktion ist gewährleistet.

#### Ausführungsbeispiel

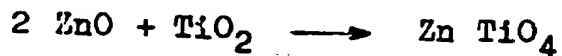
Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Widerstandspaste sind chemisch reine bzw. analytisch reine Grundmaterialien einzusetzen.

Die Herstellung des Mg-Ti-Spinells erfolgt mit "Magnesia usta" und feingemahlenem (< 100 µm) Titandioxid (Rutil) nach



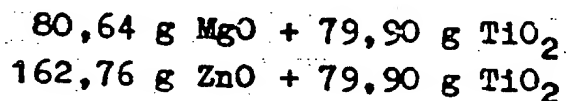
wobei die Spinellphasenbildung bei 1 220 °C über die Geikilith-Struktur erfolgt.

Die Herstellung des Zn-Ti-Spinells erfolgt über die feingemahlene Oxide ( $< 100 \mu\text{m}$ ) nach



bei  $1200^\circ\text{C}$ .

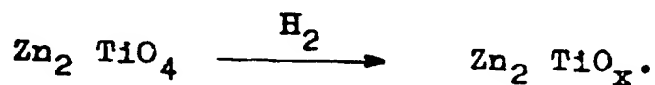
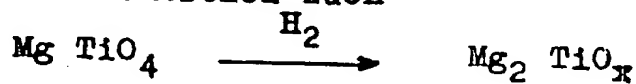
Zur Synthese beider Spinelle werden äquimolare Mengen zur Einwaage gebracht, z. B.



Die Weiterverarbeitung beider Spinelle erfolgt in der gleichen Weise. Es erfolgt ein Mahlprozeß in einer Kugelmühle auf eine maximale Korngröße von  $100 \mu\text{m}$ .

Die Reduktion der Spinelle wird in einem mit Wasserstoff gespülten Mo-Drahtofen durchgeführt. Hierzu werden die gemahlene Spinelle in Mo- oder Pt-Schalen überführt und in die Mitte des Ofens geschoben.

Die Reduktionstemperaturen werden je nach den gewünschten Ladungsträgerkonzentrationen zwischen  $1440^\circ\text{C}$  und  $1720^\circ\text{C}$  angewendet. Die Reduktionszeiten können auf 10 min begrenzt werden. Es erfolgt die Bildung von Sauerstofffehlstellen und von Donatorelektronen nach



Bei diesem Reaktionsablauf tritt eine Verfärbung der Spinelle von weiß auf tiefblau bis schwarz ein. Diese optische Aktivität wird durch die Fehlstellenordnung und die damit verbundene Absorptionsfähigkeit verursacht.

Gleichzeitig erfolgt ein Zusammenbacken des Reaktionsgemisches, welches wegen fehlender Flußmittel nicht auf Sinterprozesse gedeutet werden kann. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer erneuten Vermahlung auf ein Kornband von 1 bis  $20 \mu\text{m}$ , vorzugsweise von 1 bis  $10 \mu\text{m}$ . Zu Anwendung gelangen Planetenkugelmühlen, wobei zur Verbesserung der



Korngrößenfraktionierung nach einem Trocknungsvorgang eine Windsichtklassierung durchzuführen ist. Der extrapolierte spezifische Widerstand beider reinen und reduzierten Spinellphasen ergibt sich zwischen  $10^{-6}$  und  $10^2$  Ohm . cm. Als Maß für die Einstellung bestimmter Gruppen von speziellen Widerständen dient die Reduktionstemperatur, wobei diese Maßzahlen mit steigender Temperatur sinken.

Die Anpassung jedes einzelnen Spinellsystems geschieht gesondert nach den üblichen Verfahren. Es wird eine Bor-/Bleiglasur mit freien Siliziumdioxidanteilen und ggf. keramischen Trübungsstoffen ( $ZrO_2$ ) in Frittenform verwendet, deren Wärmeausdehnungskoeffizient dem Substrat angepaßt ist.

Bei der Verwendung von Sinterkorundsubstraten, wie sie hauptsächlich für Dickschichtbauelemente verwendet werden, sind diese Fritten handelsüblich. Sie bedürfen jedoch einer entsprechenden Korngrößenfraktionierung bzw. einer Aufbereitung.

Als Plastifikator und Lösungsmittel werden z. B. Ethylcellulose, höhere Alkohole, Butylglycol  $\beta$ -Terpineol verwendet. Die Homogenisierung der Pasten wird mittels eines Walzenstuhls durchgeführt.

Es hat sich nun gezeigt, daß Mg-Ti-Spinellpasten einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes aufweisen, welcher - wie üblich - mit dem steigenden Flächenwiderstandswert progressiv wächst.

Bei Zn-Ti-Spinellpasten ist die Herstellung von positiven TK im unteren und mittleren Widerstandsbereich durch das Mischungsverhältnis und die Sintertemperaturführung sowie durch das Sintern in inerter Atmosphäre möglich.

Nach der Prüfung von Widerstandsbauelementen aus beiden Pasten bezüglich der Temperaturabhängigkeit ist es möglich, durch entsprechendes Mischen der beiden Pastenarten Minima der TK für bestimmte Widerstandswertgruppen herzustellen.

Bezogen auf die reine Glasfritte und die Spinellphase werden je nach den zu realisierenden Flächenwiderstandswerten 3 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 60 %, der Spinellphase eingewogen.